

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И МИКРОСТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Медисон В.В., Пастухов Д.С., Голубев В.И.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

medisonw@gmail.com

В работе проведено исследование термически оксидированных титановых сплавов. Определено электрическое сопротивление поверхности термически оксидированных титановых сплавов. Проведено исследование микроструктуры поверхности после термического оксидирования, проанализирована структура оксидных слоёв. Показана область использования титановых сплавов с оксидными пленками.

Термическое оксидирование титановых сплавов широко известно, и используется, например, для повышения износостойкости и усталостной прочности [1]. В то же время, хотя фазовый состав оксидных пленок на поверхности титановых сплавов достаточно хорошо исследован, многие их свойства остаются малоизученными.

Целью работы было определение влияния термического оксидирования на электросопротивление и микроструктуру титановых сплавов. Исследовали титановые сплавы следующих марок: BT1-0, OT4-0, OT4-1, OT4, BT5, BT5-1, ПТ7М, ПТЗВ, BT9, BT16, BT23, 6Al-7Nb, VST5553, Ti-6-2-4-2, 3М.

Материалом исследования послужили образцы размером 40×20×5 мм из листов титановых сплавов после прокатки. Для очистки от загрязнений образцы перед измерением электросопротивления протирали раствором спирта этилового технического. После этого измеряли исходную величину электросопротивления на приборе марки *Sonel MIC-1000* при напряжении постоянного тока, равном 50 В.

Затем образцы подвергали термическому оксидированию в печи марки ПВК-1,4-17 при температурах 750, 800 и 850 °С и времени выдержки 7, 6 и 5 часов соответственно. После оксидирования проводили измерение электрического сопротивления оксидного слоя, полученного на поверхности образцов.

Для определения структуры оксидного слоя проводили металлографическое исследование. Образцы полировали на установке *Struers LaboPol-1*, а затем травили с применением состава: 50%HF +50% глицерин. Съёмка микроструктур производилась с помощью оптического микроскопа *Olympus GX 51*. Дополнительная обработка снимков производилась с использованием программного комплекса *Siams 700*.

Результаты исследования электросопротивления приведены на рис. 1 и 2. Практически у всех исследованных материалов наблюдается тенденция к росту электросопротивления с повышением температуры термического оксидирования. При этом необходимо отметить, что сплавы, имеющие в своем составе ванадий, что объясняется [2] образованием легкоплавкого оксида V_2O_5 , температура плавления которого равна 670°C , а при образовании эвтектики и соединений с оксидами других металлов может быть и ниже. Появление жидкой фазы на границе между металлом и оксидом приводит к резкому ускорению диффузионных процессов, в частности к ускорению диффузии кислорода, и образованию пор и несплошностей.

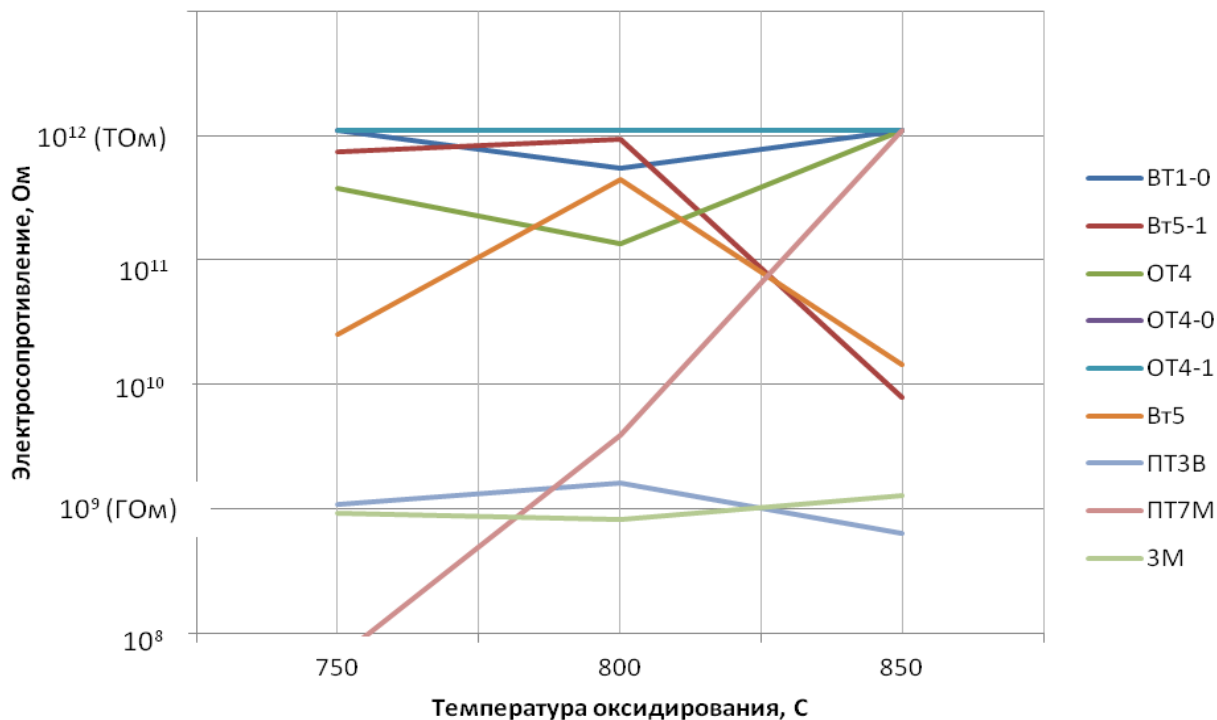


Рисунок 1 Зависимость электрического сопротивления низколегированных титановых сплавов от температуры оксидирования

Снижение электросопротивления наблюдается также и у сплава BT5-1, содержащего олово в количестве 2,5%. Авторы работы [2] анализируя различными методами (*PCA*, *MAP*) обнаружили в оксидном слое с поверхности: оксид TiO_2 , TiO и чистое олово вблизи поверхности раздела металл-оксид. Оксида TiO достаточно много. Олово, даже в оксидах, вместе с TiO резко снижает электросопротивление. Олово, диффундируя из сплава, свыше 800° оплавляется и, имея крайне низкое собственное электросопротивление, понижает его общее для системы значение.

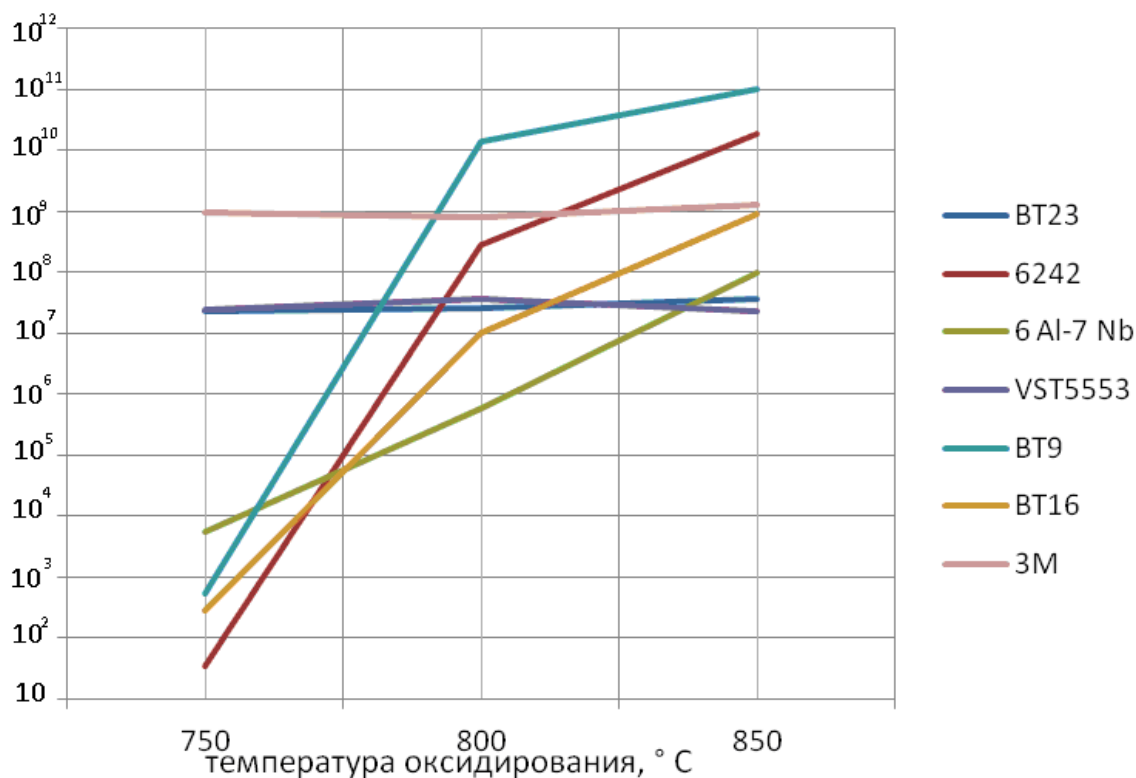


Рисунок 2 Зависимость электрического сопротивления высоколегированных титановых сплавов от температуры окислирования

Первоначальные выводы показывают, что алюминий в количестве 2...4% заметно снижает электросопротивление, при дальнейшем увеличении количества *Al* значение электросопротивления стабилизируется. Наибольший эффект наблюдается в сплавах с содержанием алюминия 0,8...1,5% и марганца 0,8...1%. Их совместное влияние на электросопротивление похоже на модифицирующий эффект этих элементов на точечные дефекты анионных (O) и катионных межузельных атомов в решетке TiO_2 .

Влияние марганца исследовали на трех сплавах: OT4-0 ($Ti-0,8Al-0,8Mn$), OT4-1 ($Ti-2Al-1,5Mn$), OT4 ($Ti-4Al-1,5Mn$). Данные по электросопротивлению у первых двух сплавов самые наибольшие, превышают технический титан BT1-0. Электросопротивление сплава OT4 несколько ниже. Отслоения слоя не наблюдается, хотя прирост массы и глубина слоя достаточно высоки и увеличиваются с температурой.

Положительное влияние циркония на электросопротивление видно на сплаве ПТ7М ($Ti-2,2Al-2,5Zr$) и ниобия в сплаве $Ti-6Al-7Nb$ (рис. 2). Необходимо отметить, что положительное влияние этих элементов наблюдается при температуре свыше 800 °C.

По всей видимости, можно говорить о том, что решетка TiO_2 обладает как электронной, так и дырочной проводимостью. При этом легирование рутила элементами с валентностью больше 5 приводит к ионизации и отдаче

ими лишнего электрона, что обуславливает электронную проводимость (*n*-типа) рутила, и снижение электросопротивления. Напротив, легирование рутила элементами с валентностью ниже 4, являющихся акцепторами, обуславливает захват ими лишнего электрона и повышение электросопротивления вследствие дырочной проводимости (*p*-типа) [3].

Микроструктурные исследования показали, что на поверхности большинства сплавов в процессе термического оксидирования образуется однородный слой, состоящий из совокупности светлых и темных участков (рис. 3а). На других сплавах покрытие состоит из нескольких зон разной толщины и цвета, например на рис. 3б можно различить несколько зон в оксидном слое. На многих образцах, покрытия которых при малых увеличениях кажутся однородными, при высоких увеличениях заметна слоистость покрытия. Эта слоистость имеет место только в образцах, оксидированных при относительно высоких температурах. Данная морфология является, похоже, чередованием параллельных слоев оксида алюминия Al_2O_3 и титана TiO_2 (рис. 3в). Попытка применения нестандартного травителя привела к проявлению интересной особенности структуры α и псевдо- α сплавов. При значительном количестве HF (до 50%) в составе травителя под покрытием проявляется светлая зона (рис. 3г). Можно предположить, что это зона с измененным химическим составом за счет диффузии кислорода, а эффект травления возник из-за взаимодействия HF с этим «поверхностным» кислородом и образования налета из фторидов и кислорода.

Стоит более подробно рассмотреть структуру оксидного слоя сплава ВТ5 после оксидирования при температуре 850 °С, приведенную на рисунке 4. В целом можно выделить шесть основных слоёв:

1. Внешний слой, обогащенный оксидом алюминия Al_2O_3 ;
2. Внутренний слой, состоящий преимущественно из TiO_2 ;
3. Внутренний слой, в составе которого преобладают оксиды титана TiO или TiO_2 нестехиометрического состава (например $TiO_{1,9}$) которые при пробоподготовке выкрашивались из-за повышенной хрупкости;
4. Слой на границе с металлом, в составе которого присутствуют интерметаллиды легирующих элементов, оттесненных из оксидного слоя диффундирующим кислородом;
5. Слой трудноопределимой природы;
6. Диффузионная зона, насыщенная кислородом.

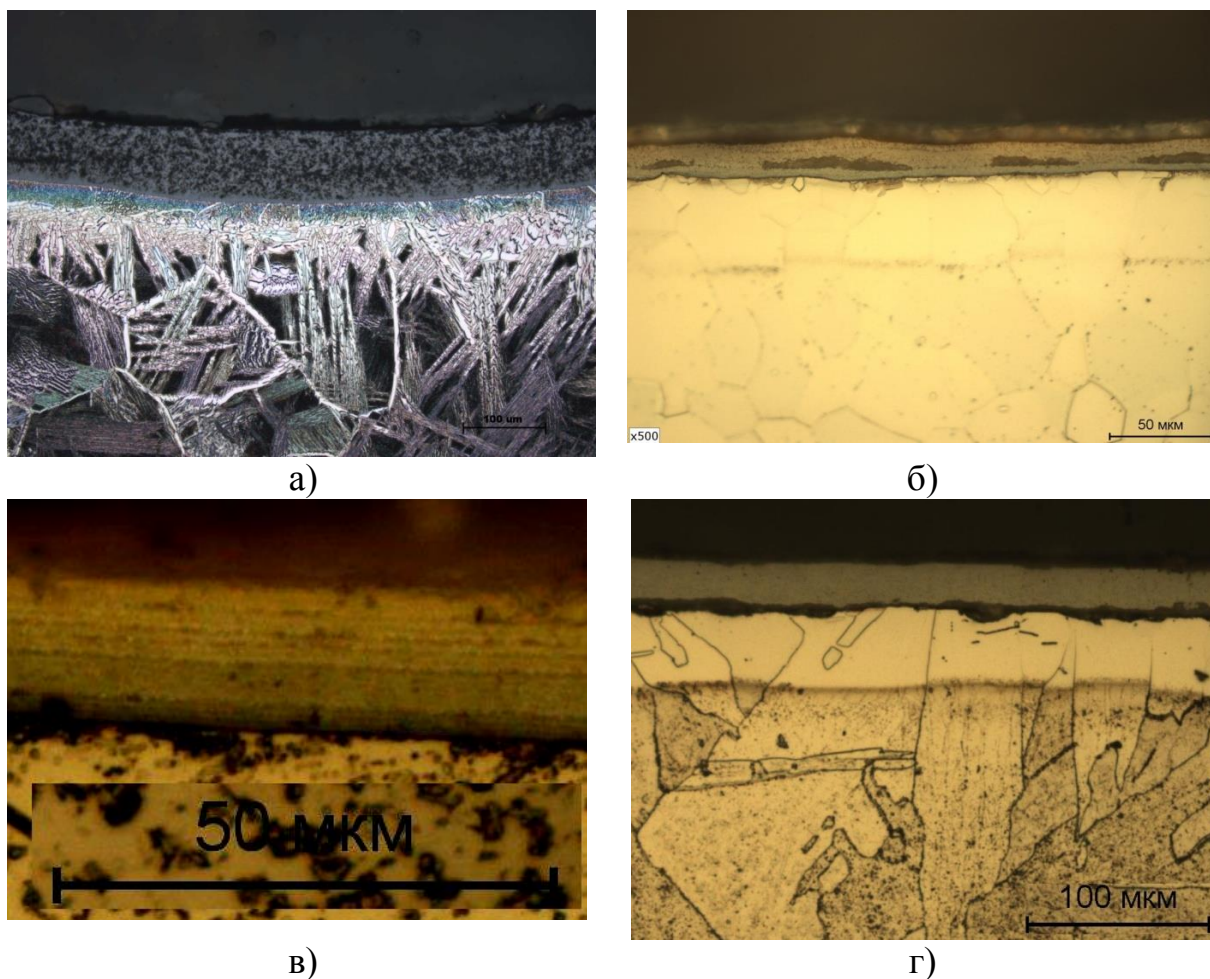


Рисунок 3 Микроструктура приповерхностной зоны оксидированного образца: а) *VST5553*; б) *BT5-1*; в) *Ti-6-2-4-2*; г) *ПТ7М*

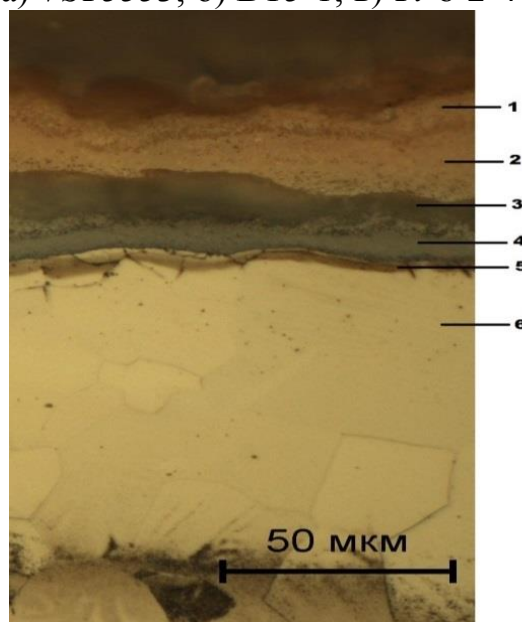


Рисунок 4 Микроструктура поверхностного слоя сплава *BT5* после оксидирования при температуре 850 °C

Стоит остановиться на перспективах применения титановых сплавов с оксидным покрытием. Одним из наиболее перспективных направлений их

применения является использование их в качестве материала для изготовления вспомогательных приспособлений при резании материалов, поскольку известно [4,5], что электроизоляция режущего инструмента способствует повышению его стойкости в 1,5...2,5 раза. Вспомогательные приспособления из титановых сплавов, на поверхности которых нанесен оксидный слой с повышенным электросопротивлением позволяют достичь этого эффекта без снижения жесткости инструментальной системы. Указанный способ повышения стойкости режущего инструмента был запатентован [6].

Таким образом, в работе исследовано влияние температуры и химического состава титановых сплавов на электросопротивление поверхностного слоя после термического оксидирования. Проведено исследование микроструктуры титановых сплавов после термического оксидирования. Указано перспективное направление применения исследованных материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г. Жидкова. / М.: Металлургия 1978. 472 с.
2. Бай, А.С. Окисление титана и его сплавов / А.С. Бай, Д.И. Лайнер, Е.Н. Слесарева. М.: Металлургия, 1970. С. 51...134
3. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. Вып. II / Под ред. Н.Т. Чеботарева. М.: Мир 1971. 455 с.
4. Бобровский, В. А. Электродиффузионный износ инструмента / В. А. Бобровский – М. : Машиностроение, 1970 – 202 с.
5. Medison V.V. Use of electrical insulation of the cutting tool to increase tool life when machining titanium alloys / V.V. Medison, V.F. Pegashkin, V.I. Golubev // International Journal of Advanced Manufacturing Technologies, 2014, Vol. 74, pp. 599 – 614
6. Патент 2456125 Российская Федерация, МПК В23В1/00 В23В35/00. Способ обработки резанием токопроводящим режущим инструментом изделий из металлов и токопроводящих материалов / В. В. Медисон, В. И. Голубев, С. В. Андреев, Д. В. Калашник, С. М. Мурыжников – №2010139707/02 ; заявл. 27.09.2010 ; опубл. 20.07.2012, Бюллетень изобретений, №20 – 6 с.